

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月16日

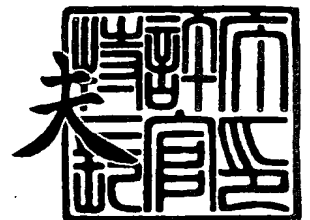
出願番号
Application Number: 特願2003-356483
[ST. 10/C]: [JP 2003-356483]

出願人
Applicant(s): 株式会社リコー

2004年 1月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3108140

【書類名】 特許願
【整理番号】 0307920
【提出日】 平成15年10月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G11B 7/24
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 真貝 勝
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 篠塚 道明
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 岩佐 博之
【特許出願人】
 【識別番号】 000006747
 【氏名又は名称】 株式会社リコー
 【代表者】 桜井 正光
【代理人】
 【識別番号】 100105681
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 武井 秀彦
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-334303
 【出願日】 平成14年11月18日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 039653
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9808993

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

透明な基板上に第一誘電体層、記録層、第二誘電体層、反射層を順次有する光情報記録媒体であって、第二誘電体層の反射層に接触する側にTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから選ばれる少なくとも一つの金属を含む炭化物と酸化物の混合物により構成された材料で形成されているバリア層を設けることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 2】

透明な基板上に第一誘電体層、記録層、第二誘電体層、反射層を順次有する相変化型光情報記録媒体であって、第二誘電体層の全てがTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから選ばれる少なくとも一つの金属を含む炭化物と酸化物の混合物により構成された材料でなることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 3】

前記反射層の主成分がAgであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光情報記録媒体。

【請求項 4】

前記炭化物の融点が550℃以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 5】

前記バリア層の厚みが2～10nmであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 6】

記録層を構成する材料がCu、Cr、Tiの金属膜により構成された無機記録材料であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 7】

記録層を構成する材料が少なくとも下記の共晶系近傍組成のSbTeを含む相変化型記録材料であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

ここで、共晶系近傍組成SbTeとは $70 \leq \text{Sb} \leq 80$ 、 $20 \leq \text{Te} \leq 30$ をいう。

【請求項 8】

記録層を構成する材料がGeTeとSb₂Te₃の単体または混合体により構成された相変化型記録材料であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 9】

透明または不透明な基板上に反射層、第二誘電体層、記録層、第一誘電体層を順次積層した相変化型光情報記録媒体であって、第二誘電体層の反射層に接触する側にTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから選ばれる少なくともひとつの金属を含む炭化物と酸化物の混合物により構成された材料で形成されているバリア層を設けることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 10】

炭化物ターゲットを用い酸素導入した不活性ガス雰囲気のスパッタリング法で炭化物と酸化物の混合物からなる層を形成することを特徴とする請求項 1 乃至 9 に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項 11】

比抵抗が0.5Ωcm以下である炭化物ターゲットまたは炭化物と酸化物の混合ターゲットを用い、直流放電スパッタリングまたはパルス状の波形を有する直流放電スパッタリングにより炭化物と酸化物の混合物バリア層を形成することを特徴とする請求項 10 に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項 12】

請求項 10 または 11 に記載の製造方法によって製造され、炭化物と酸化物の混合物の混合比率が、炭化物：酸化物と表現したとき、90：10～25：75（単位は重量%）であることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 1 3】

請求項 1 0 または 1 1 に記載の製造方法によって製造され、炭化物と酸化物の混合物の混合比率が、炭化物：酸化物と表現したとき、8 0 : 2 0 ~ 5 0 : 5 0（単位は重量％）であることを特徴とする光情報記録媒体。

【書類名】明細書

【発明の名称】光情報記録媒体およびその製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、レーザー光線等の光学的手段を用いて情報を高速かつ高密度に記録、再生する光学的情報記録媒体に関する。詳しくは、高速に記録するために反射層を A g または A g を主成分とする高熱伝導性材料を用いたときに、この反射層と誘電体保護層のカルコゲン系の成分とが反応して劣化してしまうことを防ぐバリア層に関し、金属造形物または金属膜の耐候性を必要とする分野に応用展開可能である。

【背景技術】

【0 0 0 2】

記録型光ディスクのうち、相変化型記録ディスクは、一般にプラスチック基板／誘電体材料／カルコゲン系相変化記録材料／誘電体材料／A l または A g 系合金の冷却反射層のような、機能的に 4 層の膜構成を基本としている。ここで用いられているカルコゲン系相変化記録材料は熱履歴により結晶と非結晶の構造をとり、その反射率の違いにより記録した情報の識別を行なうことができる。

近年、相変化記録型光ディスクが頻繁に使われるようになり、高密度化と書き込み速度の高線速化がますます要求されるようになってきている。

高密度化については様々な提案がなされているが、その 1 つの例として半導体レーザーの波長の短いもの使用し、さらに光ピックアップの N A (Numerical Aperture) を大きくとって、記録レーザ・ビームを絞り込み高密度記録を狙う試みがある（例えば、特許文献 1 参照。）。

高線速化については、反射層が重要な役割を担い、高反射率を確保でき、しかも冷却速度の速い反射層であることが求められており、その材料として熱伝導率の大きな、例えば A g、A u、C u などのような材料が選択され、特に A g が多用されている。

しかしながら、反射層材料としての A g は、塩素、酸素等の非金属元素あるいはこれらのイオンに対して化学的に活性であるために、それによる汚染や記録媒体使用される環境あるいは雰囲気下で十分な耐候性を持たない点で問題がある。

それを解決する技術として、A g に金属元素を不純物として導入すること、具体的には A u を 0. 1 ～ 5. 0 % と、さらに他の特定された金属元素を同じく不純物を導入する提案がある（例えば、特許文献 2 参照。）。

【0 0 0 3】

一方、構成材料として、反射層材料として少なくとも A g 系を用いる場合に、他の層との間で生じる基本的な問題がある。

誘電体層に用いる材料としては、熱的特性、光学的な特性および生産性（成膜速度の速さ）が重視され、Z n S ・ S i O₂ (Z n S - 8 0 m o l %、S i O₂ - 2 0 m o l %) がこれらの点を満足するため、多用されている。

しかし、A g、A u や A g を主成分とした高反射率・高熱伝導率の金属を冷却反射層とすると、誘電体層にイオウを含有する場合に、特に A g 系はそのイオウによって腐蝕されるという特有の問題が生じることが判明している。

その対策として、イオウ原子を含有する誘電体層と A g を主成分とする反射層の間に金属又は半導体の酸化物、窒化物、炭化物であるか、もしくは非晶質カーボンからなる中間層を設け、A g 反射層の腐食を防ぐというやり方が提案されている（例えば、特許文献 3 参照。）。

また、反射層材料の硫化を防止する目的で、特許文献 3 と同様に、誘電体層と反射層間に、元素 α (α は S n、I n、Z r、S i、C r、A l、T a、V、N b、M o、W、T i、M g、G e のうち少なくとも 1 元素) の窒化物、あるいは酸化物、あるいは炭化物、あるいは窒酸化物を含むバリア層を設ける提案がなされている（例えば、特許文献 4 参照。）。

【0 0 0 4】

しかしながら、特許文献3と特許文献4で提案されている中間層あるいはバリア層では、次のような問題がある。

バリア層を酸化物とした場合は、従来から多用されている $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{ZnS} - 80\text{mol}\%$ 、 $\text{SiO}_2 - 20\text{mol}\%$) 誘電体層に比べて、成膜速度が遅く、生産性の点で問題がある。

本発明者等の実験によると、同じ装置で高周波スパッタ法で行なった場合、 $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ 誘電体層に対して成膜速度が $1/15 \sim 1/3$ になってしまい、直流スパッタ化できる反射層材料でも成膜速度は $3/5 \sim 4/5$ となり、 $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ に比べて生産性が極めて悪いことを確認している。

次に、バリア層を窒化物とした場合には、成膜速度については $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ と比較すると $1/12 \sim 4/5$ となって、上限が酸化物系よりも多少高い材料が多いと言える。

しかしながら、特に問題なのは光学定数 k の値が酸化物系と比べ1桁から4桁大きくなることである。その結果メディア信号としての反射率が低くなってしまったり、感度が落ちる（書き込みに必要なレーザーのパワーが高くなる）という問題が生じることが考えられる。

【0005】

また、バリア層を炭化物系とした場合は、窒化物系の場合と同じく、光学定数 k の値が酸化物系と比べて高くなるため、メディア信号としての反射率が低くなり、感度が落ちるものと考えられる。

さらに、炭化物系にはガラスプレスレンズの型材または型の表面層として用いられる材料が多いため、記録層のカルコゲナイド系材料あるいは記録層材料と接するガラス素材と同等である誘電体層材料との密着性が良くないものが多いと考えられる。

炭化物系は、また、熱衝撃には強いものの、熱伝導性も高いものが多く、半導体レーザーから投入されるエネルギー・パワーが炭化物層を介して反射層側に逃げていってしまい、高い書き込みパワーが必要となると考えられる。そこで、あまり厚い膜厚は付けられない。

【0006】

さらに、記録密度を向上させるためにレーザー波長として短波長（例えば 405nm ）の光を用いる場合、誘電体やバリア層の材料の光学定数 n 、 k の値は波長により変化し、多くの場合短波長になればなるほど n 、 k の値ともに大きくなる傾向がある。

そこで、高密度を狙いとした光情報記録媒体では積層する各層の光学的な膜厚を同じくするためには、実際に形成する膜の厚みを薄く形成する必要があるが、特にバリア層としてはピンホールや物質拡散を防ぐためには物理的にある程度の厚みが必要なため、バリア層として機能し難くなるという問題も生じてくる。

【0007】

【特許文献1】WO99/00794号公報（第2頁第21行目～第3頁第3行目の請求項9～11、第10頁第9行目～12行目）

【特許文献2】特開2002-129260号公報（第2頁第1欄第1行目～第24行目の特許請求の範囲）

【特許文献3】特開平11-238253号公報（第2頁第1欄第2行目～第11行目の請求項1、第7頁第12欄第45行目～第8頁第13欄第1行目の〔0046〕）

【特許文献4】特開2002-74746号公報（第2頁第1欄第2行目～第11行目の請求項1、第2頁第1欄第23行目～第25行目の請求項6）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、高線速・高感度に対応できる良好なディスク特性を有するとともに、保存安定性に優れた光学的情報記録用媒体を提供することである。

さらに、本発明の課題は、特にAg系材料で形成された反射層の硫化腐食防止効果を持

ち、生産効率的も維持し、光ディスクとしての記録特性を維持できる光学的情報記録用媒体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題は、本発明の(1)「透明な基板上に第一誘電体層、記録層、第二誘電体層、反射層を順次有する光情報記録媒体であって、第二誘電体層の反射層に接触する側にTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから選ばれる少なくとも一つの金属を含む炭化物と酸化物の混合物により構成された材料で形成されているバリア層を設けることを特徴とする光情報記録媒体」、(2)「透明な基板上に第一誘電体層、記録層、第二誘電体層、反射層を順次有する相変化型光情報記録媒体であって、第二誘電体層の全てがTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから選ばれる少なくとも一つの金属を含む炭化物と酸化物の混合物により構成された材料でなることを特徴とする光情報記録媒体」、(3)「前記反射層の主成分がAgであることを特徴とする前記第(1)項又は第(2)項に記載の光情報記録媒体」、(4)「前記炭化物の融点が550℃以上であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項のいずれかに記載の光情報記録媒体」、(5)「前記バリア層の厚みが2~10nmであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載の光情報記録媒体」、(6)「記録層を構成する材料がCu、Cr、Tiの金属膜により構成された無機記録材料であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項のいずれかに記載の光情報記録媒体」、(7)「記録層を構成する材料が少なくとも下記の共晶系近傍組成のSbTeを含む相変化型記録材料であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の光情報記録媒体。ここで、共晶系近傍組成SbTeとは $70 \leq \text{Sb} \leq 80$ 、 $20 \leq \text{Te} \leq 30$ をいう」、(8)「記録層を構成する材料がGeTeとSb₂Te₃の単体または混合体により構成された相変化型記録材料であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項のいずれかに記載の光情報記録媒体」、(9)「透明または不透明な基板上に反射層、第二誘電体層、記録層、第一誘電体層を順次積層した相変化型光情報記録媒体であって、第二誘電体層の反射層に接触する側にTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから選ばれる少なくともひとつの金属を含む炭化物と酸化物の混合物により構成された材料で形成されているバリア層を設けることを特徴とする光情報記録媒体」により解決される。

また、上記課題は、本発明の(10)「炭化物ターゲットを用い酸素導入した不活性ガス雰囲気のスパッタリング法で炭化物と酸化物の混合物からなる層を形成することを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項に記載の光情報記録媒体の製造方法」、(11)「比抵抗が $0.5 \Omega \text{cm}$ 以下である炭化物ターゲットまたは炭化物と酸化物の混合ターゲットを用い、直流放電スパッタリングまたはパルス状の波形を有する直流放電スパッタリングにより炭化物と酸化物の混合物バリア層を形成することを特徴とする前記第(10)項に記載の光情報記録媒体の製造方法」により解決される。

また、上記課題は、本発明の(12)「前記第(10)項または第(11)項に記載の製造方法によって製造され、炭化物と酸化物の混合物の混合比率が、炭化物：酸化物と表現したとき、90：10~25：75(単位は重量%)であることを特徴とする光情報記録媒体」、(13)「前記第(10)項または第(11)項に記載の製造方法によって製造され、炭化物と酸化物の混合物の混合比率が、炭化物：酸化物と表現したとき、80：20~50：50(単位は重量%)であることを特徴とする光情報記録媒体」により解決される。

【発明の効果】

【0010】

本発明は、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから選ばれる少なくともひとつの金属を含む炭化物と酸化物の混合物により構成された材料で形成されているバリア層を設けることにより、上記Ag系材料を反射層として用いた場合の腐食に関わる課題を解決し、高線速・高感度に対応できる良好なディスク特性を有するとともに、保存安定性に優れた光学的情報記録用媒体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、第二誘電体層の反射層側に接触する側にTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから選ばれる少なくともひとつの金属を含む炭化物と酸化物の混合物により構成された材料で形成されているバリア層を設けることによって、上記課題を解決し、本発明に至ったものである。

しかしながら、また上記課題は、第二誘電体層の全てをTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから選ばれる少なくともひとつの金属を含む炭化物と酸化物の混合物を用いて形成することによって、解決することができる。

このような本発明は、反射層を構成する材料の如何を問わず、例えばAlとした場合でも効果を発揮するが、記録層材料のアモルファス化のための急冷却を必要とする高線速対応の反射層としてAgを主成分として形成したものである場合、その腐食防止に特に高い効果を発揮する。

本発明のように炭化物と酸化物との混合物ではなく、炭化物単体を用いた場合には第二誘電体層および金属のAg反射層との密着性が悪く、また温湿度をかけた保存試験をした場合に、多数の膜浮きや界面での膜剥がれが生ずることがある。同時に、炭化物単体の薄膜は光学定数kの値が高いため、メディア信号としての反射率が低くなってしまったり、感度が落ちる（書き込みに必要なレーザのパワーが高くなる）という問題がある。

一方、酸化物単体を用いた場合には、光学定数kは小さく記録感度的に有利なものの、前述のように、成膜速度が低いので生産性が低下してしまう。

また、本発明においてバリア層または第二誘電体層を形成する場合、その特性として、記録消去時に記録材料の融点まで温度が上がるので、融点が550℃以上であるバリア層または第二誘電体層であること特に好ましい。

【0012】

一方、本発明の光情報記録媒体の製造方法としては、特に限定されるものではないが、1)炭化物と酸化物の混合ターゲットを用い、スパッタリング法により炭化物と酸化物の混合物バリア層を形成する方法と、2)炭化物ターゲットを用い、酸素を導入した不活性ガス雰囲気のスパッタリング法で炭化物と酸化物の混合物バリア層を形成する方法とが考えられる。

この2)に記載される方法の場合には、さらに炭化物単体として、一般には比抵抗が小さく直流放電スパッタリングまたはパルス状の波形を有する直流放電スパッタリングを用いることができる。特に比抵抗が $0.5\Omega\text{cm}$ 以下であることが好ましい。ここで、比抵抗が $0.5\Omega\text{cm}$ 以下を保てる範囲内なら炭化物と酸化物の混合ターゲットでも全く問題ない。ターゲットの比抵抗が $0.5\Omega\text{cm}$ より高い場合は、異常放電が頻発し、正常に膜形成ができない場合がある。

【0013】

また、形成するバリア層の厚みは、3nm以上20nm以下の範囲であることが望ましい。バリア層の厚みが薄過ぎると、バリア層として有効に機能せず反射層とバリア層に対し反射層に対する側にある第2誘電体または記録層との相互拡散を防止することができなくなる。一方、バリア層が厚過ぎると、酸化材料単体に比べ吸収があるので光ディスクの感度低下を招いてしまう。

【0014】

本発明の光情報記録媒体の記録層を構成する材料としては、従来公知の相変化型材料を用いることができるが、高線速記録・消去の点から、特に少なくとも共晶系近傍組成のSbTeを含み構成されていることが望ましい。ここで、共晶系近傍組成SbTeとは $70 \leq \text{Sb} \leq 80$ 、 $20 \leq \text{Te} \leq 30$ をいう。

【0015】

また、本発明の光情報記録媒体の層構成は限定されず、上記バリア層の材料構成によると、高密度に対応した短波長において光学定数n、kを小さく抑えることができるので、

表面記録の構成すなわち、基板上に反射層、第二誘電体層、記録層、第一誘電体層を順次積層した逆構成の積層構成においても適用することができる。このとき、使用する基板は、透明または不透明な基板どちらでもよい。

【0016】

従来法のように、炭化物あるいは酸化物を単体で用いた場合には効果がなく、本発明のように、炭化物と酸化物が混合している場合に効果を発揮する理由としては、次のようなことが考えられる。

一般的に、比抵抗と熱伝導とは相関があり、比抵抗が小さいものは熱伝導が良く、逆に比抵抗の大きいものは熱伝導性が悪くなるものである。反射放熱層に接触するバリア層あるいは第二誘電体層は、下記のような理由で、レーザ光による光記録および消去の特性に大きく作用する。

すなわち、熱伝導の良いものは相変化記録材料にレーザ光が照射された際に急速に冷却する効果があり、マークの記録を高速化しシャープな記録マークエッジを形成するのに役立つが、逆に相変化記録材料を溶融するためには投入しなければならないレーザパワーが大きくなり過ぎてしまうという弊害が発生する。

一方、熱伝導性が悪い場合は、低パワーでも記録し易くなるなど、相変化記録媒体の感度を良くしパワーマージンの向上効果が有る反面、相変化材料を溶融し記録マークを形成する際に熱が逃げ難くアモルファス記録マークの周辺がシャープに形成できず、ジッター特性を悪くするとともに相変化記録材料の熱劣化を速めるという弊害がある。

このように、反射放熱層に接触するバリア層あるいは第二誘電体層は、記録消去特性を確保するために重要な機能を必要としている。

本発明における炭化物と酸化物を混合した材料を用いると良好な記録消去特性が得易くなるのは、熱伝導性の制御が可能となり、特にその混合比を微妙に調製することができることが熱伝導性の制御に有効であるためであると考えられる。さらに、酸素導入によりターゲットをその都度造らなくても、プロセス上の対応で熱伝導性を制御することが可能になる。

さらに詳しく説明すると、炭化物単体では、比抵抗が小さいため誘電体層として熱伝導性が良すぎてしまうので、相変化による記録または消去の際に必要なレーザパワーを大きくしなければならず、結果としてパワーマージンが狭くなるものと考えられる。

また、酸化物単体とした場合は、炭化物単体のような不具合はないが、成膜時の成膜速度が小さく、製造タクトが長くなるとか長時間のプラズマ暴露によって基板温度が上昇し機械特性が劣化するといった製造面でデメリットがある。

本発明の場合のように、炭化物と酸化物を混合した場合には、形成されたバリア層あるいは比抵抗を小さくし過ぎることがないため、パワーマージンを確保でき、さらに、成膜速度も酸化物単体と比べると、大きく取れるので製造面でデメリットを軽減できるものと考えられる。

【0017】

本発明の光情報記録媒体の、炭化物と酸化物の混合物により構成された誘電体の混合組成は、膜として成膜した状態で、炭化物：酸化物と表現したとき、90：10～25：75（単位は重量％）であることが好ましい。

炭化物組成量が90重量％を超えてしまうと、本発明による膜浮きや界面での膜はがれを防止する効果が低下する傾向がある。

一方、25重量％未満では、RFスパッタでのみで成膜が可能であり、そのため、成膜レートが低下する傾向がある。

DCスパッタとRFスパッタとの成膜速度は、DCスパッタの方が約2倍である。

さらに、10重量％未満では酸化物単体の特性に臨界的に近くなり熱伝導性が極端に変化してしまうため、同一の層構成をとりにくくなる。図4は、ターゲット状態でのターゲットの比抵抗を示すものであるが、10重量％未満で急峻に比抵抗が大きくなるのを読み取ることができる。

20重量％でもDCスパッタすることは可能であるが、ターゲットとスパッタ電極間で

アークが発生することがある。

直流放電スパッタリングまたはパルス状波形を有する直流放電スパッタリングの場合には、ターゲット状態での比抵抗が $0.5 \Omega \text{ cm}$ 以下でないと異常放電が発生し易くなる。

図 4 に示されるように、ターゲット状態での比抵抗値はその材料によって多少異なるが、 $0.5 \Omega \text{ cm}$ とするためには、炭化物の混合量は 25 重量%以上であることが必要となる。

【0018】

また、本発明の光情報記録媒体の、炭化物と酸化物の混合物により構成された誘電体の混合組成は、膜として成膜した状態で、炭化物：酸化物と表現したとき、80：20～50：50（単位は重量%）であるのが好ましい。

光情報記録媒体に使われる代表的な誘電体である ZnSSiO_2 の成膜レートは、2～2.2 nm/kW 程度であるが、その値と大きくずれない方が製造工程上タクトのバランスを取る上で好ましい。少なくとも 1/2 以上あることが好ましく、その点で炭化物の組成量として 50 wt% 以上とするのが好ましい。

図 5 は、炭化物組成量に対する成膜レートの関係を示したものである。

【0019】

また記録層を構成する材料としては、本発明のバリア層の主旨から、共晶系近傍の SbTe にとどまらず、 GeTe と Sb_2Te_3 の単体または混合体により構成された相変化型記録材料、 Cu 、 Cr 、 Ti の金属または Si などの半金属により構成された無機記録材料を用いることとしても、反射層として Ag を含むものであればなんら効果を妨げない。

【実施例】

【0020】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（実施例 1）

＜炭化物と酸化物の混合ターゲットからバリア層を形成する例＞

基板として、光ディスクの溝情報を形成した Ni スタンパを用い成形して得られた厚さが 0.6 mm のポリカーボネートプラスチック基板を用いて、成膜室または成膜用ターゲットを多数持つ多層成膜用のマグネトロンスパッタ装置により、光ディスクの各層を順次成膜した。

まず、第一誘電体層は、膜厚が約 75 nm の $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ で形成され、その組成は ZnS 80%、 SiO_2 20%（比率はモル比）であった。

次に、相変化記録層として AgInGeSbTe ($\text{Ag}_{11}\text{In}_3\text{Ge}_3\text{Sb}_{70}\text{Te}_{23}$) を膜厚 15 nm で形成した後、第二誘電体層を第一誘電体層と同組成の $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ で、膜厚を 12 nm にして成膜した。

次に、反射層の Ag と記録層のカルコゲン成分とが反応するのを防止させるバリア層として、 TiC に 30 wt% の TiO_2 を混合した混合物ターゲットを用いて高周波スパッタリング法によって 4 nm の厚さのものを形成した後、 Ag からなる膜厚 140 nm の反射層を成膜した。

その後、紫外線硬化樹脂によるオーバーコート層を形成し、0.6 mm の溝なし基板と貼り合わせを行ない、1.2 mm 板厚の光ディスクとして完成させた。

このように作製した光ディスクを大出力レーザー初期化装置（日立コンピュータ機器株式会社製、相変化光ディスク初期化装置 POP120-3Ra）を使用して初期結晶化を行なった。初期化条件は、CLV による初期化モードで 2.5 m/S の線速、送り量は $36 \mu\text{m}$ 、初期化レーザーパワーは 850 mW という条件である。

次に、特性評価装置（パルステック工業株式会社製—RW 自動評価システム DDU-1000）によって波長 650 nm の半導体レーザーを使って評価した。

まず、反射率の評価を行なった。膜厚 1400 Å としてガラスに成膜した純 Ag スパッタ膜を 87.7% 基準の反射率比較対象として用いた場合の換算値として 21% の反射率となっていた。

【0021】

次に、この光ディスクにDVDの3T～14T相当のマークを記録し、繰り返し記録・書き換え評価を行なった。

評価条件は、クロック周波数を63.7MHzとして、記録線速は8.5m/s、記録ストラテジーとしてはTSFP=13ns、TEFP=19ns、TMP=6.5ns、TLE=12.5nsにて評価した。

【0022】

評価の結果、繰り返しジッター特性は初期ジッターが6.7%、その後8%程度で1000回まで安定していた。モジュレーションは初期が65%、1000回記録後が62%であった。

また、記録チェック後、この光情報記録媒体を80℃85%RHの高温高湿槽に400時間保管し、再度ジッターを測定したところ、それぞれ1%以下の変化であり、問題となるレベルではなかった。また、膜の浮き・膜の剥がれやAg反射層の腐食と思われる黒斑点等は観察されなかった。

【0023】

(実施例2)

<酸化雰囲気中で炭化物ターゲットからバリア層を形成する例>

実施例1で炭化物と酸化物のターゲットを用い高周波スパッタリングによるバリア層を成膜する代わりに、TiC炭化物単体をターゲットとして用いスパッタガスとしてArに加え酸素を導入した酸素雰囲気中で、炭化物および酸化物混合(TiCとTiO₂)のバリア層を形成した。酸素を加える割合はAr量に対し5～20%とし、またスパッタリングの方式は高周波スパッタとした。実施例1と同膜厚構成となる様に積層して光ディスクを製作した。

【0024】

結果は、繰り返しジッター特性は初期ジッターが6.5%、その後8%程度で1000回まで安定していた。モジュレーションは初期が66%、1000回記録後が63%ではほぼ同じ結果が得られた。

また、同様に記録チェック後、この光情報記録媒体を80℃85%RHの高温高湿槽に400時間保管し、再度ジッターを測定したところ、それぞれ1%以下の変化であり、問題となるレベルではなかった。また、膜の浮き・膜の剥がれやAg反射層の腐食と思われる黒斑点等は観察されなかった。

【0025】

(実施例3)

<炭化物ターゲットから酸化雰囲気中直流スパッタによってバリア層を形成する例>

比抵抗が0.003ΩcmのZrC炭化物単体をターゲットとして用い、直流スパッタ法により酸化雰囲気中でバリア層を形成した他は実施例3と同様にして光ディスクを製作した。評価結果は実施例3と同じ結果が得られた。

この実施例でパルス状の波形を有する直流放電スパッタリング方法において、カソードに成膜に有効な電圧を与える時間比率を全体の65%にしてテストしたところ、成膜速度が時間比率を少なくした割合にしたがって成膜速度は小さくなったが、メディア特性上は同様な結果となった。

【0026】

(実施例4)

<青色構成で炭化物の酸素雰囲気成膜の実施例>

基板として、光ディスクの溝情報を形成したNiスタンプを用いて成形して得られた厚さが1.1mmのポリカーボネートからなるプラスチック基板を用いて、成膜室または成膜用ターゲットを多数持つ多層成膜用のマグネトロンスパッタ装置により、光ディスクの各層を順次成膜した。

まず、プラスチック基板上に、140nmの膜厚のAgからなる反射層を成膜した。

次に、反射層のAg膜と第二誘電体層のカルコゲン成分との反応を防止するために、T

i C炭化物をターゲットとしてスパッタガスArに加え酸素を3%混合した酸素雰囲気下で、実施例3と同じ条件の直流放電パルススパッタによって、TiCとTiO₂とが混合してなる炭化物・酸化物混合の厚さ4nmのバリア層を形成した。

その後、第二誘電体層としてZnS・SiO₂のを8nm積層した。ここで用いたZnS・SiO₂組成はZnS70%、SiO₂30%（比率はモル比）である。SiO₂の組成比が多い場合は短波長でのkの値が小さくなるので、比率の高いものを用いた。

次に、AgInGeSbTe（Ag0.5In0.5Ge4Sb75Te20）からなる膜厚10nmの相変化記録層を形成した後、第二誘電体層と同組成のZnS・SiO₂とした第一誘電体層を膜厚120nmで形成した。

最後に、紫外線硬化樹脂によるオーバーコート層を形成した後、0.1mmカバーフィルムを接着し1.2mm板厚の光ディスクとして完成させた。

【0027】

ここで、該バリア層を成膜した条件と同じ条件で、別途炭化物酸化物混合TiCとTiO₂膜を作成し、その光学特性を評価した結果を図3（b）に示す。

【0028】

このように作製した光ディスクを大出力レーザー初期化装置（日立コンピュータ機器株式会社製、相変化光ディスク初期化装置POP120-3Ra）を使用して初期結晶化を行なった。初期化条件は、CLVによる初期化モードで3m/sの線速、送り量は36μm、初期化レーザーパワーは600～650mWという条件である。

その後、特性評価装置（パルステック工業株式会社製-RW自動評価システムDDU-1000）によって波長405nmの半導体レーザー、NA0.85の集光レンズを用いて評価した。

まず、反射率の評価を行なった。膜厚1400Åとしてガラスに成膜した純Agスパッタ膜に評価ディスクと同じ様に0.1mmのカバー基板を接着したものを82.6%基準の反射率比較対象として用いた場合の換算値として20%の反射率となっていた。

【0029】

次に、この光ディスクに0.130μm/bitの密度でマークを記録し、繰り返し記録・書き換え評価を行なった。

評価条件は、クロック周波数を66MHzとして、記録線速は5.7m/s、記録ストラテジーとしてはTSFP=1.77ns、TEFP=2ns、TMP=0.230ns、TLE=2.2nsにて評価した。

【0030】

評価の結果、イコライザーを用いた繰り返しジッター特性は初期ジッターが5.7%、その後7.5%程度で1000回まで安定していた。モジュレーションは初期が63%、1000回記録後が60%であった。

また、記録チェック後、この光情報記録媒体を80℃85%RHの高温高湿槽に400時間保管し、再度ジッターを測定したところ、それぞれ1%以下の変化であり、問題となるレベルではなかった。また、膜の浮き・膜の剥がれやAg反射層の腐食と思われる黒斑点等は観察されなかった。

【0031】

（比較例1）

<S元素を含む第二誘電体層とAg反射膜による劣化の比較例>

実施例1においてバリア層を設けずに、第2誘電体層の膜厚を実施例1の第2誘電体層とバリア層の各膜厚を合計したものと同じにした以外は、全て同一の条件・同一材料・同一膜厚で光ディスクを形成した。

初期のジッター、モジュレーション、繰り返し記録特性等はほぼ同じ値が得られた。この光ディスクに対して、実施例1と同様に80℃×85%RHの条件で50時間の保存信頼性試験を行なったところ、腐食による多数のピンホールが発生し、その後メディアとして特性をチェックすることもできなかった。

【0032】

(比較例 2)

＜第二誘電体を実施例以外の材料のバリア層で形成し記録層に拡散した実施例＞

バリア層として SiN 材料(膜厚 4 nm)を用いた他は、実施例 1 と同様に各層を形成して光情報記録媒体を完成させた。

評価条件を SiN に合わせるための微調整を行ない最適化をさせた後、実施例 1 と同一の 80℃85%RH の高温高湿試験を行ない、その前後での比較を行なった。400 h 後で試験後の評価をした結果、ジッターは測定不可となっていた。

次に、バリア効果を向上する目的で SiN バリア層の厚みを 2 倍の 8 nm に増やし再度評価をした結果、高温高湿試験の試験時間 100 時間ごとにジッターが 3 % ずつ上昇し、400 時間後には 20% を超え信号を判別し難くなった。

また、逆に、SiN の膜厚 2 nm では、100 時間後でマーク消失しジッターの測定は不可能となった。この結果から、窒化物の SiN は耐硫化バリア効果が非常に低いと判断した。

【0033】

(比較例 3) 0.5 Ω cm 以上の比抵抗のターゲットの場合

ターゲット比抵抗が 1.2 Ω cm のターゲットを用い、実施例 3 と同じ条件でバリア層を形成しようとしたところ、頻繁に異常放電が生じ成膜動作を継続することができず、光ディスク製作を断念した。

【0034】

(比較例 4) 青色構成で炭化物のみの実施例 (バリア層の光学膜厚を合わせたケースも入れる)

実施例 4 でバリア層の材料を SiC 単体の膜とした以外は、光学的に屈折率がほぼ同じなので膜厚も同一として、全て同じ膜厚膜構成で光ディスクメディアを製作した。製作したメディアを評価したところ、反射率が 1 % 下がり 18 % に、ジッターは 6.2 % (1000 回では 8 %)、モジュレーションは 62 % (1000 回では 60 %) となった。

【0035】

また、記録チェック後、この光情報記録媒体を 80℃85%RH の高温高湿槽に 100 時間保管し、取り出してみたところ、Ag 反射層の腐食と思われる黒班点が観察され、ジッター等の特性は測定不可能となった。

次に、バリア層の膜厚を 4 nm として同様の光ディスクを製作したところ、反射率が 17 % まで下がり、ジッターは 9 % を超え、モジュレーションも 60 % 以下となり、通常光ディスクとして必要といわれている特性を満足することができなかった。

ここで、該バリア層を成膜した条件と同じ条件で、別途炭化物 (SiC) 膜を作成し、その光学特性を評価した結果を図 3 (a) に示す。

【0036】

(実施例 5)

＜炭化物組成量と材料特性である比抵抗および成膜プロセスとの関係を示す実施例＞

先ず、炭化物組成量を変えたターゲットの比抵抗の値を測定した。その結果は表 1 に示されるとおりである。

表 1 に示される値は、その代表値として ZrC と ZrO₂ の場合で、その他の 8 種類の材料についても同様に測定し、その結果をプロットしたものが図 4 であり、同じ傾向を示している。

次に、DC スパッタの可否について検討し、その結果を表 1 に示した。

炭素組成量が 15 重量% までは、RF スパッタのみでスパッタが可能である。

炭素組成量が 20 重量% になると、DC パルススパッタで放電することができたが、時々アーキングと呼ばれる放電異常が発生し、安定してスパッタリングを行なうことができなかった。

また、炭素組成量が 25 ~ 40 重量% になると、パルス DC スパッタによって成膜が可能となり、さらに 50 重量% 以上では、パルスを負荷しない DC スパッタおよびパルス DC スパッタによって成膜が可能であることが確認された。

表1中に◎で表示したものは、DCスパッタおよびパルスDCスパッタによって、成膜が可能であることを示している。

ここで用いたパルスの条件としては、スパッタ電極に負電圧を印加する時間が80%とし、微小なアーキングを防ぐためのプラス電圧を印加する時間を20%とし、また、印加パルスの周波数を100kHzとした。

【0037】

次に、成膜レートについて検討し、その結果を表1に示した。

RFスパッタによる成膜レートは、 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/s} \cdot \text{kW}$ と低く、炭化物組成量が多い50～70重量%でも $0.7 \sim 0.9 \text{ nm/s} \cdot \text{kW}$ であった。

表1中の◎は、DCスパッタまたはパルスDCスパッタでの成膜レートが製造工程上タクトのバランスを取る上で好ましい $1.5 \text{ nm/s} \cdot \text{kW}$ 以上を示している。

また、○は $0.5 \text{ nm/s} \cdot \text{kW}$ 以上を示している。バリア層として積層する膜厚分を考慮してバランスが取れる範囲である。

パルスDCで実施した場合のZrCとZrO₂を混合したターゲットを用いた場合における成膜レートと炭化物組成量の関係は、図5に示すとおりである。

【0038】

【表1】

炭化物組成量 (wt%)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	DCスパッタ可能範囲	成膜レート
0	10^7 以上	(RFのみ可)	×
10	$10^5 \sim 10^7$	(RFのみ可)	×
15	4.2	(RFのみ可)	×
20	6.8×10^{-1}	△ (アーキング発生)	×
25	2.3×10^{-1}	○ (パルスDCで可)	○
30	1.8×10^{-1}	○ (パルスDCで可)	○
40	8.4×10^{-2}	○ (パルスDCで可)	○
50	3.5×10^{-2}	◎	◎
60	1.5×10^{-2}	◎	◎
70	6.0×10^{-3}	◎	◎
80	4.0×10^{-3}	◎	◎
90	2.0×10^{-3}	◎	◎
100	1.7×10^{-3}	◎	◎

【0039】

(実施例6)

<炭化物酸化物の組成を変えた場合の実施例>

実施例1において、バリア層としてTiCに30重量%のTiO₂を混合した混合ターゲットを用いる代わりに、ZrCにZrO₂を混合したターゲットを用いる以外同様にし、混合比を振って高温高湿のテストを行なった。結果を表2に示す。

炭化物組成量が90重量%以下では高温高湿テストによる劣化はなかった。

【0040】

【表 2】

炭化物組成量 (wt %)	高温高湿テスト (80℃×85%RH) 結果
100	70Hでピンホール発生。特性チェック不可。
95	95Hでピンホール発生。特性チェック不可。
90	200Hでジッター上昇1%以下。400Hで2%
80	400Hでジッター上昇1%以下。
70	400Hでジッター上昇1%以下。
60	400Hでジッター上昇1%以下。
50以下	400Hでジッター上昇1%以下。

【0041】

(実施例 7)

<GeTeとSb₂Te₃単体または混合体により構成された相変化型記録材料の実施例>

実施例 1において、記録層としてAgInSbTeを用いる代わりに、GeTe、GeTeとSb₂Te₃の混合体としてGeSb₄Te₇、Ge₂Sb₂Te₅、GeSb₂Te₄、およびSb₂Te₃を用いる以外同様にして、同じテストを行なった。

対応できる線速がそれぞれバラバラなために、線速を3m/sと全ての材料で記録できる遅い線速で記録し、それぞれ最適化したストラテジーを用いて記録し、その後高温高湿試験を行なった。

試験の結果、400H後でジッター上昇が1%以下であり、膜の浮き・膜の剥がれやAg反射層の腐食と思われる黒斑点等は観察されなかった。

【0042】

(実施例 8)

<記録層材料がCu, Cr, Tiの金属膜により構成された無機記録材料の場合の実施例>

実施例 1で、記録層としてAgInSbTeを用いる代わりに、Cu, Cr, Tiの金属膜により構成された記録材料として同じテストを行なった。

実施例 7と同様にして、線速を3m/sと全ての材料で記録できる遅い線速で記録し、それぞれ最適化したストラテジーを用いて記録後、高温高湿試験を行なった。

試験の結果、400H後でジッター上昇が1%以下であり、膜の浮き・膜の剥がれやAg反射層の腐食と思われる黒斑点等は観察されなかった。

【0043】

(実施例 9)

<金属の炭化物と他の金属の酸化物の構成>

炭化物と酸化物の粉末の組み合わせて形成できるターゲットによって、同じ70wt%の炭化物組成量となるようにして試験サンプルを作製した。各層の構成は、実施例 1と同じ構成とし、バリア層のみ材料を表3のように変えた。

評価を、実施例 1の場合と同じ条件によって行ない、初期ジッターを測定した。

ジッター値は低い方が良いが、650nmの波長光ディスクの場合には、9%であれば実用上問題なく、全ての炭化物と酸化物とによって構成されるバリア層の組成が許容範囲であるが、ジッター値が6%台となるTi、Zr、Nb、Taの炭化物と酸化物によって構成されるバリア層がより好ましい結果となった。

【0044】

【表 3】

サンプルID	バリア層組成 (炭化物70wt%)	初期シッター値 (%)	評価	サンプルID	バリア層組成 (炭化物70wt%)	初期シッター値 (%)	評価
S-1	TiC+TiO ₂	6.7	◎	S-33	TaC+TiO ₂	6.9	◎
S-2	TiC+ZrO ₂	6.5	◎	S-34	TaC+ZrO ₂	6.7	◎
S-3	TiC+V ₂ O ₃	8.5		S-35	TaC+V ₂ O ₃	8.9	
S-4	TiC+Nb ₂ O ₅	6.8	◎	S-36	TaC+Nb ₂ O ₅	6.5	◎
S-5	TiC+Ta ₂ O ₅	6.9	◎	S-37	TaC+Ta ₂ O ₅	6.8	◎
S-6	TiC+Cr ₂ O ₃	8.5		S-38	TaC+Cr ₂ O ₃	8.8	
S-7	TiC+MoO ₂	8.5		S-39	TaC+MoO ₂	8.9	
S-8	TiC+WO ₂	8.4		S-40	TaC+WO ₂	9.0	
S-9	ZrC+TiO ₂	6.7	◎	S-41	Cr ₃ C ₂ +TiO ₂	8.2	
S-10	ZrC+ZrO ₂	6.6	◎	S-42	Cr ₃ C ₂ +ZrO ₂	8.3	
S-11	ZrC+V ₂ O ₃	8.8		S-43	Cr ₃ C ₂ +V ₂ O ₃	9.0	
S-12	ZrC+Nb ₂ O ₅	6.7	◎	S-44	Cr ₃ C ₂ +Nb ₂ O ₅	8.3	
S-13	ZrC+Ta ₂ O ₅	6.8	◎	S-45	Cr ₃ C ₂ +Ta ₂ O ₅	8.2	
S-14	ZrC+Cr ₂ O ₃	8.7		S-46	Cr ₃ C ₂ +Cr ₂ O ₃	8.5	
S-15	ZrC+MoO ₂	8.2		S-47	Cr ₃ C ₂ +MoO ₂	8.9	
S-16	ZrC+WO ₂	8.4		S-48	Cr ₃ C ₂ +WO ₂	8.7	
S-17	VC+TiO ₂	8.5		S-49	MoC+TiO ₂	8.2	
S-18	VC+ZrO ₂	8.7		S-50	MoC+ZrO ₂	8.2	
S-19	VC+V ₂ O ₃	9.0		S-51	MoC+V ₂ O ₃	8.8	
S-20	VC+Nb ₂ O ₅	8.6		S-52	MoC+Nb ₂ O ₅	8.1	
S-21	VC+Ta ₂ O ₅	8.7		S-53	MoC+Ta ₂ O ₅	8.2	
S-22	VC+Cr ₂ O ₃	8.9		S-54	MoC+Cr ₂ O ₃	8.7	
S-23	VC+MoO ₂	9.0		S-55	MoC+MoO ₂	8.9	
S-24	VC+WO ₂	9.0		S-56	MoC+WO ₂	8.5	
S-25	NbC+TiO ₂	6.7	◎	S-57	WC+TiO ₂	8.3	
S-26	NbC+ZrO ₂	6.8	◎	S-58	WC+ZrO ₂	8.1	
S-27	NbC+V ₂ O ₃	8.7		S-59	WC+V ₂ O ₃	8.7	
S-28	NbC+Nb ₂ O ₅	6.8	◎	S-60	WC+Nb ₂ O ₅	8.4	
S-29	NbC+Ta ₂ O ₅	7.3	◎	S-61	WC+Ta ₂ O ₅	8.3	
S-30	NbC+Cr ₂ O ₃	8.7		S-62	WC+Cr ₂ O ₃	8.9	
S-31	NbC+MoO ₂	9.0		S-63	WC+MoO ₂	9.0	
S-32	NbC+WO ₂	8.9		S-64	WC+WO ₂	8.9	

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】 本発明の光情報記録媒体の構成を示す図である。

【図2】 本発明の光情報記録媒体の構成を示す他の図である。

【図3】 実施例4および比較例4の説明図であり、(a)はSiC単体をArでスパッタ、(b)はTiCをAr+O₂でスパッタした場合。

【図4】 ターゲットの状態での比抵抗を示す図である。

【図5】 成膜レートの傾向を示す図である。

【符号の説明】

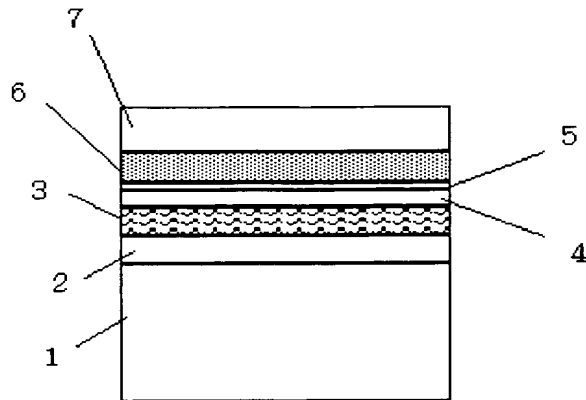
【0046】

- 1 基板
- 2 下部誘電体層（第一誘電体層）
- 3 記録層
- 4 上部誘電体層（第二誘電体層）
- 5 バリア層

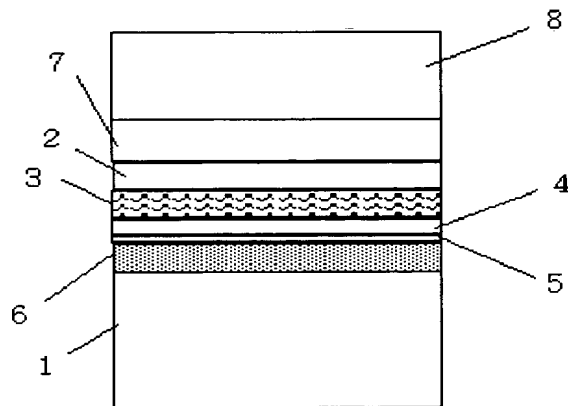
- 6 A g 系反射層
- 7 オーバーコート保護層
- 8 カバーフィルム

【書類名】 図面

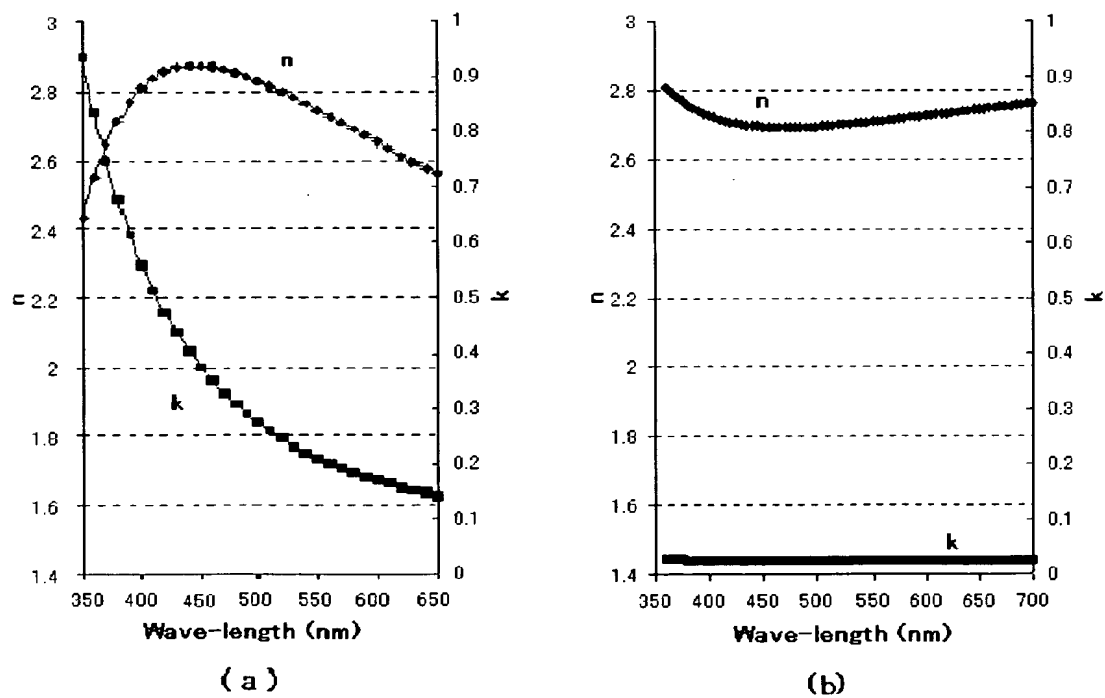
【図 1】



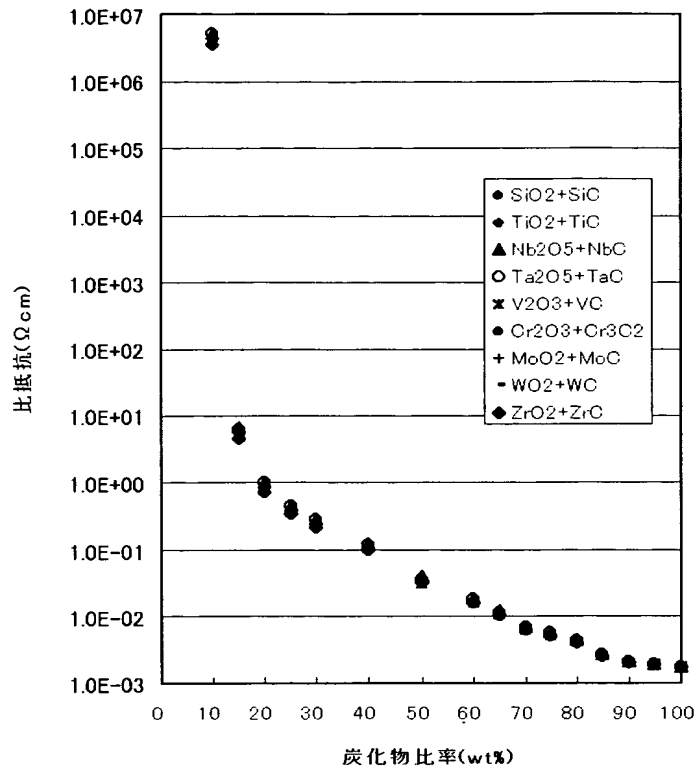
【図 2】



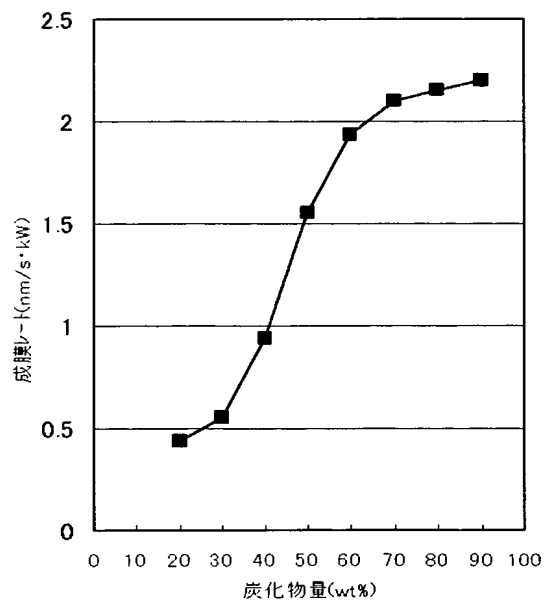
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 高線速・高感度に対応できる良好なディスク特性を有するとともに、保存安定性に優れた光学的情報記録用媒体を提供すること。特に A g 系材料で形成された反射層の硫化腐食防止効果を持ち、生産効率的も維持し、光ディスクとしての記録特性を維持できる光学的情報記録用媒体を提供すること。

【解決手段】 透明な基板上に第一誘電体層、記録層、第二誘電体層、反射層を順次有する光情報記録媒体であって、第二誘電体層の反射層に接触する側に T i、Z r、V、N b、T a、C r、M o および W から選ばれる少なくとも一つの金属を含む炭化物と酸化物の混合物により構成された材料で形成されているバリア層を設けることを特徴とする光情報記録媒体。

【選択図】 図 1

特願 2003-356483

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー